

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-214354

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

G01T 7/00
C08F299/02
C08L 63/10
C08L101/00
G01T 1/02
G01T 1/04
G01T 1/161

(21)Application number : 2001-014071

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD
CBC KK

(22)Date of filing : 23.01.2001

(72)Inventor : MORI SATORU
YOKOSHIMA MINORU
SASAKI HIROTOSHI
TSUKAMOTO YORISUKE

(54) RESIN COMPOSITION FOR RADIATION DOSIMETER AND ITS HARDENED FORM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition and its hardened form useful in accurately measuring a spatial distribution of dosages, that is, the quantity of radiation and its irradiation position, during treatments using radiotherapy apparatus.

SOLUTION: The resin composition for a radiation dosimeter contains (A) a gellable compound; (B) a polymer having one or more ethylenic unsaturated double bonds in one molecule; and (C) a solvent. A hardened form of the resin composition is also disclosed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-214354
(P2002-214354A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード [*] (参考) |
|-------------------------------------|------|----------------|-------------------------|
| G 0 1 T 7/00 | | G 0 1 T 7/00 | C 2 G 0 8 8 |
| C 0 8 F 299/02 | | C 0 8 F 299/02 | 4 J 0 0 2 |
| C 0 8 L 63/10 | | C 0 8 L 63/10 | 4 J 0 2 7 |
| 101/00 | | 101/00 | |
| G 0 1 T 1/02 | | G 0 1 T 1/02 | A |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く | | | |

| | | | |
|-----------|---------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-14071(P2001-14071) | (71) 出願人 | 000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号 |
| (22) 出願日 | 平成13年1月23日(2001.1.23) | (71) 出願人 | 599048638 シーピーシー株式会社 東京都中央区月島二丁目15番13号 |
| | | (72) 発明者 | 森 哲 東京都北区志茂3-26-8 日本化薬株式 会社機能材研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 横島 実 茨城県取手市井野台4-6-32 |
| | | (74) 代理人 | 100102668 弁理士 佐伯 憲生 |
| | | 最終頁に続く | |

(54) 【発明の名称】 放射線線量計用樹脂組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】放射線治療装置を用いて治療する場合の空間的線量分布、つまり、照射線量及びその照射位置を正確に測定するのに有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【解決手段】ゲル形成が可能な化合物(A)、1分子中にエチレン性不飽和2重結合を1つ以上有するポリマー(B)及び溶媒(C)を含有する放射線線量計用樹脂組成物及びその硬化物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ゲル形成が可能な化合物(A)、1分子中にエチレン性不飽和2重結合を1つ以上有するポリマー(B)(以下重合性ポリマーという)及び溶媒(C)を含有することを特徴とする放射線線量計用樹脂組成物。

【請求項2】溶媒(C)が、水を含む溶媒であることを特徴とする請求項第1項に記載の放射線線量計用樹脂組成物。

【請求項3】重合性ポリマー(B)が、1分子中にエポキシ基を1つ以上有する重合体(B-1)と1分子中にエチレン性不飽和2重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(B-2)の反応物であることを特徴とする請求項第1項又は第2項に記載の放射線線量計用樹脂組成物。

【請求項4】重合性ポリマー(B)が、水溶性であることを特徴とする請求項第1項ないし第3項の何れか一項に記載の放射線線量計用樹脂組成物。

【請求項5】請求項第1項ないし第4項の何れか一項に記載の放射線線量計用樹脂組成物からなるファントム。

【請求項6】請求項第1項ないし第5項の何れか一項に記載の放射線線量計用樹脂組成物及びファントムの硬化物。

【請求項7】ゲル形成が可能な化合物(A)、1分子中にエポキシ基を1つ以上有する重合体(B-1)と1分子中にエチレン性不飽和2重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(B-2)の反応により得られる重合性ポリマー(B)及び水を含む溶媒(C)を構成成分とする樹脂組成物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゲル形成が可能な化合物(A)、1分子中にエチレン性不飽和2重結合を1つ以上有するポリマー(B)及び溶媒(C)を含有する放射線線量計用樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に、詳細には、放射線治療装置を用いて治療する場合の空間的線量分布、つまり、照射線量及びその照射位置を正確に測定するのに有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ガン患者の増加に伴い、放射線治療の頻度も高まっている。放射線治療は、悪性リンパ腫や白血病といった放射線感受性の高いものや、脳腫瘍や顔面の皮膚腫瘍のような切除困難な場合に多く用いられている。転移性脳腫瘍の場合を例にとると、放射線治療は脳全体に照射する全脳照射と腫瘍部のみを照射する部分照射に分けられる。前者は、通常左右2方向から脳全体をカバーするように照射され、後者は、できる限り腫瘍に線量を集中させる目的で、前後左右最適な方向からの組み合わせで照射する。照射線量は1回2～5Gyで週5回、合計30～50Gyを2～5週間で照射を行

う。

【0003】最近、小さな腫瘍の場合、コバルト60線源によるガンマナイフやX線を使用するリニアックスジャリ等のラジオサージャリを用いる治療が行われることもある。これらの治療では、小さな腫瘍に多方向から細く絞った放射線を照射し、腫瘍周囲の正常組織のダメージを最小限にし、光線量を腫瘍部のみに集中的に照射するものである。

【0004】これら放射線治療に先立ち、CT(computed tomography)やMRI(magnetic resonance imaging)により、腫瘍の存在部位、個数、大きさ等を調べ、その患者データを基に照射方法や線量を定めた3次元治療計画を作成する。次いで、3次元治療計画に従い放射線治療を行うが、患部に正確に放射線を照射するための位置決めを行う。従来、この位置決めは、鉛ワイヤ等を用いたX線写真撮影によって行われているが、精度が低い、位置決めにかかる時間がかかる等の問題を抱えている。

【0005】最近、国内においても、放射線治療の品質管理が問題にされるようになってきており、正確な放射線治療計画を立てること、照射した空間的線量分布を正確に求めることが要求されている。つまり、鉛ワイヤ等を用いたX線写真撮影による位置決めに代わる、正確な3次元放射線線量計が必要となってきた。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記のような課題を解決するために、ゲル形成が可能な化合物

(A)、1分子中にエチレン性不飽和2重結合を1つ以上有するポリマー(B)及び溶媒(C)を含有する放射線線量計用樹脂組成物を使用することにより前記課題を達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明によれば(1)ゲル形成が可能な化合物(A)、1分子中にエチレン性不飽和2重結合を1つ以上有するポリマー(B)(以下重合性ポリマーという)及び溶媒(C)を含有することを特徴とする放射線線量計用樹脂組成物、(2)溶媒(C)が、水を含む溶媒であることを特徴とする上記(1)記載の放射線線量計用樹脂組成物、(3)重合性ポリマー(B)が、1分子中にエポキシ基を1つ以上有する重合体(B-1)と1分子中にエチレン性不飽和2重結合カルボキシル基を1つずつ有する化合物(B-2)の反応物であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の放射線線量計用樹脂組成物、(4)重合性ポリマー(B)が、水溶性であることを特徴とする上記(1)ないし(3)の何れか一項に記載の放射線線量計用樹脂組成物、(5)上記(1)ないし(4)の何れか一項に記載の放射線線量計用樹脂組成物からなるファントム、(6)上記(1)ないし(5)の何れか一項に記載の放射線線量計用樹脂組成物及びファントムの硬化物、(7)ゲル形成が可能な化合物(A)、1分子中にエポ

キシ基を1つ以上有する重合体(B-1)と1分子中にエチレン性不飽和2重結合カルボキシル基を1つづつ有する化合物(B-2)の反応により得られる重合性ポリマー(B)及び水を含む溶媒(C)を構成成分とする樹脂組成物、に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、上記の特定のゲル形成が可能な化合物(A)、重合性ポリマー(B)及び溶媒(C)を含有する放射線量計用樹脂組成物である。

【0008】本発明で用いられるゲル形成が可能な化合物(A)としては、ガム、ポリペプチド、ポリサッカライド、アガロース、ゼラチン、カラヤガム、カラギーナン、スターチ等の天然高分子、ポリ(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ部分けん化酢酸ビニル、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の合成高分子が挙げられ、これらの分子量は1,000~1,000,000が好ましい。これらゲルの形成方式としては、共有結合、クーロン力結合、水素結合、配位結合及び物理的絡み合いがあり、いずれを用いてもよい。ファントムに放射線を照射した後、その照射位置が変化しないようにするためには、室温でゲル形成が可能な化合物が好ましい。例えば、ゼラチンを例に説明すると、JIS K6503-1996で規定されているゼリー強度で、10g以上が好ましく、100g以上が特に好ましい。

【0009】本発明で使用する重合性ポリマー(B)は、放射線の作用により架橋可能なエチレン性2重結合を有するものであれば特に限定されないが、1分子中にエポキシ基を1つ以上有する重合体(B-1)(以下エポキシ含有重合体という)と1分子中にエチレン性不飽和2重結合とカルボキシル基を1つづつ有する化合物(B-2)、(以下重合性カルボン酸という)の反応により得られるヒドロキシ基を有する重合性ポリマー(B)若しくはそれに多カルボン酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基を有する重合性ポリマー(B)等のよ



【0012】(式中R₁は水素、又はメチル基、R₂は水素又はC₁~C₆のアルキル基であり、nは2~23の整数である)で表される(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールエステル等の(メタ)アクリル酸エステル、及びスチレン、α-メチルスチレンなどのスチレン系単量体等が挙げられる。これらの単量体の中で(メタ)アクリル酸若しくはそのエステル等のアクリル系単量体が好ましく、エステルとしては炭素数1~10程度のモノ若しくはポリアルコール(炭素数1~6のアルコキシ基又はフェノキシ基等の置換基を有してもよく、ポリアルコールの場合ヒドロキシ基の数は2ないし

うに、ヒドロキシ基若しくはカルボキシル基とエチレン性不飽和2重結合を有する重合性ポリマーであることが好ましい。また、本発明で使用する重合性ポリマー

(B)は水溶性であることが好ましい。水溶性の重合性ポリマー(B)は通常水溶性のエポキシ含有重合体(B-1)を使用することによって得られるポリマーを、必要に応じて、水溶性塩とすることにより得ることができる。

【0010】エポキシ含有重合体(B-1)としては、エポキシ基を含む重合体であれば特に制限は無いが、通常エポキシ基を持つ重合性単量体とエポキシ基を有しない重合性単量体の共重合体(以下共重合型エポキシ樹脂という)が好ましく、より好ましくはアクリル系(使用する重合性単量体の少なくともいずれか一方が(メタ)アクリル基を含む単量体である場合)の共重合型エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ含有重合体(B-1)の製造に使用されるエポキシ基を持つ重合性単量体(エポキシ含有重合性単量体)としてはエポキシ基と重合性の2重結合を有する単量体であれば特に制限は無いが、通常エポキシ基と重合性の2重結合をそれぞれ1つづつ有し、分子中に含まれる炭素数が5~12程度の単量体が好ましく、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルメチルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイドなどが挙げられ、アクリル系単量体が好ましい。また、エポキシ含有重合体の製造に使用されるもう一方のエポキシ基を有しない重合性単量体としては特に限定されないが、常温で液状若しくは固体状の重合性単量体が一般に使用され、通常常温で液状のエチレン性不飽和2重結合を1つ有する化合物が好ましい。これらの化合物例としては例えば、

(メタ)アクリル酸、及びメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート若しくはグリセリンモノ(メタ)アクリレート及び下記一般式(1)

【0011】

3程度がこのましい)とのエステル又は式(1)で示されるポリエチレングリコールエステルが好ましい。式(1)の化合物としては例えばジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙

げられる。ここで使用されるアルコキシ基としては例えば炭素数1~4程度の低級アルコキシ基が好ましい。本発明で使用するエポキシ含有重合体(B-1)の代表的なものとしては、共重合型エポキシ樹脂を挙げることができ、具体的には例えば日本油脂(株)製の商品番号CP-15、CP-30、CP-50、CP-20SA、CP-510SA、CP-50S、CP-50M、CP-20MA等の共重合型エポキシ樹脂、グリシジル(メタ)アクリレートと一般式(1)で示される(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコールエステルとの共重合体等が挙げられる。

【0013】エポキシ含有重合体(B-1)、例えば上記共重合型エポキシ樹脂の分子量は約1,000~200,000、好ましくは約2,000ないし100,000、より好ましくは約3,000ないし50,000ものが通常使用され、そのエポキシ等量は通常50以上、好ましくは100以上で、かつ通常1000以下、好ましくは700以下程度である。エポキシ含有重合体をグリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ含有重合性単量体とエポキシ基を含まない他の単量体の共重合により製造する場合には、エポキシ含有重合性単量体の使用量は、使用する単量体全量に対して通常10~70質量%程度であり、好ましくは20~50質量%程度である。また、エポキシ基を含まない単量体は90ないし30質量%、好ましくは80ないし50質量%である。

【0014】エポキシ含有重合体(B-1)が水に溶解するアクリルポリマーである場合、エポキシ基を含有しない重合性単量体としてグリセリンモノ(メタ)アクリレート及び/又は一般式(1)の化合物を使用するのが好ましく、エポキシ含有重合体(B-1)の製造に使用する単量体全量に対して30重量%以上、好ましくは50重量%以上で、90質量%以下、好ましくは80質量%以下を配合するのが望ましい。

【0015】前記エポキシ含有重合体(B-1)を製造する場合には、公知の重合方法、例えば、溶液重合やエマルジョン重合等によって製造することができる。溶液重合を用いる場合について説明すれば、エポキシ含有重合性単量体とエポキシ基を有しない重合性単量体の混合物を、適当な溶剤中で重合開始剤を添加して窒素気流下で好ましくは50~100℃で加熱撹拌する方法によって重合させる。前記溶剤としては、例えば、水、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、

ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。それらの有機溶剤は単独又は混合して用いることができる。

【0016】重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル等の過氧化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を用いることができる。

【0017】重合性ポリマー(B)の製造に使用する重合性カルボン酸(B-2)としては、1分子中にエチレン性不飽和2重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物であれば特に制限はないが、代表的なものとしては(メタ)アクリル酸又は水酸基含有(メタ)アクリレートと多カルボン酸化合物の酸無水物との反応で得られるハーフエステル等が挙げられる。ハーフエステルの原料として使用される水酸基含有(メタ)アクリレートとしては例えばヒドロキシ基等の反応に悪影響を与えない置換基を有してもよいヒドロキシ置換(C1~C6)アルキル(メタ)アクリレート等を挙げることが出来、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、ハーフエステルの原料として使用される多カルボン酸化合物の酸無水物としては2~4のカルボキシル基を有する炭素数2~4の脂肪族炭化水素の多カルボン酸無水物又は2~4のカルボキシル基を有する炭素数6~10の芳香族炭化水素の多カルボン酸無水物などが挙げられ、例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等が例示される。

【0018】上記エポキシ含有重合体(B-1)と重合性カルボン酸(B-2)から重合性ポリマー(B)を得る場合、重合性カルボン酸(B-2)のカルボキシル基をエポキシ含有重合体(B-1)のエポキシ基に付加させればよく、常法に従って、必要に応じて触媒などの存在下に、両者を反応させれば良い。両者の使用割合はエポキシ含有重合体(B-1)のエポキシ基1当量に対して重合性カルボン酸(B-2)は0.5~1.1当量を反応させるのが好ましい。又、必要に応じて反応溶剤を用いてもよく、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキル

エーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独又は混合して用いることができる。

【0019】反応を促進させるために反応触媒としてトリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、等の塩基性化合物を反応液中に0.1~1%添加するのが好ましい。反応中、重合を防止するために重合禁止剤（例えば、メトキシフェノール、メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、フェノチアジン等）を反応液中、0.05~0.5%添加するのが好ましい。反応温度は、90~150℃、反応時間は、5~40時間が好ましい。

【0020】このようにして得られた重合性ポリマー（B）が水酸基を有する場合、必要に応じて、重合性ポリマー（B）の水酸基1当量に対して前記した多カルボン酸化合物の酸無水物（例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等）を、好ましくは無水物基0.2~1.0当量の割合で反応させ、カルボキシル基を有する重合性ポリマー（B）とすることができる。反応温度は、90~150℃、反応時間は、3~30時間が好ましい。

【0021】このようにして得られたカルボキシル基を有する重合性ポリマー（B）のカルボキシル基を塩基性化合物で中和することができる。塩基性化合物としては、例えばトリエチルアミン、N,N-ジメチルブチルアミン、トリブチルアミン、トリアリルアミン、N,N-ジメチルアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルメタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N,N-ジメチルプロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン等の3級アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化アルカリ金属、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ金属塩等が挙げられる。これら塩基性化合物は単独又は2種以上を混合して使用することができる。この中和化は、これら塩基性化合物の水溶液を、カルボキシル基を有する重合性ポリマー（B）溶液を撹拌しながら滴下するのが好ましい。本発明で使用する重合性ポリマー（B）は水溶性であることが好ましい。また、本発明で使用する重合性ポリマー（B）の分子量は原料として使用するエポキシ含有重合体（B-1）の分子量によりおおそ決まってくるが通常1,200ないし240,000程度であり、

好ましくは2,500ないし120,000程度、より好ましくは3,500ないし60,000程度である。

【0022】本発明組成物の構成成分である溶媒（C）としては、水、水と混和性の有機溶媒、又は水と非混和性の有機溶媒等が使用され、例えば、水、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、好ましくは炭素数1~6のモノ又はヒドロキシ基2~3個有するポリアルコール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、好ましくは炭素数1~6のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、モノ又はポリアルキレングリコールモノ又はジアルキルエーテル類、好ましくはモノ又はポリ炭素数1~3のアルキレングリコールのモノ又はジ炭素数1~4のアルキルエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類等が挙げられる。上記のモノ又はポリアルキレングリコールモノ又はジアルキルエーテル類としてはセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、好ましくは炭素数1~4のアルキルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類などが挙げられる。これらの有機溶剤は単独又は混合して用いることができる。溶媒は、場合により水単独溶媒でもよいが、水を含む有機溶媒であることが好ましい。含水量は通常10%~99%、好ましくは20~95%程度である。

【0023】各成分の一般的な使用範囲は、ゲル形成が可能な化合物（A）が0.01~50重量%、重合性ポリマー（B）が0.01~50重量%、溶媒（C）が0.01~99.98重量%であり、好ましくは、ゲル形成が可能な化合物（A）が1~30重量%、重合性ポリマー（B）が1~30重量%、溶媒（C）が40~98重量%であり、より好ましくはゲル形成が可能な化合物（A）が2~20重量%、重合性ポリマー（B）が3~20重量%、溶媒（C）が60~95重量%である。

【0024】本発明では、光重合開始剤（D）を使用しても良い。光重合開始剤（D）としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどの

アセトフェノン類：2-エチルアントラキノン、2-ターシャリブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4-ジエチルチオキサントキン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4, 4-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサライド等が挙げられる。

【0025】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

【0026】光重合開始剤(D)の使用量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の総重量100重量部に対して0.5~20重量部、好ましくは2~15重量部となる割合が好ましい。

【0027】本発明では、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0028】本発明の樹脂組成物は、上記各成分を混合、溶解又は分散して得ることができる。混合、溶解又は分散する温度は20~100℃が好ましく、時間は30分~10時間が好ましい。

【0029】本発明の樹脂組成物は、容器に充填してファントムとすることができる。容器はMRIに感応せず、放射線を透過し、耐溶剤性、気密性等を有していれば特に制限はなく、ガラス、石英、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリルナイトリルが好ましい。また、容器に充填した後、窒素ガス等で置換してもよい。

【0030】最近の放射線治療は臓器温存の為の新照射技術IMRTや頭部領域の定位放射線治療が普及、定着しつつある。これら高精度な放射線治療には放射線治療計画と照射後の合致が不可欠である。本発明の樹脂組成物を用いて放射線治療計画の実証をする方法としては、まず、患部のX線単純撮影或いはCT画像より治療の関心領域(照射部位)を設定する。患部と照射部位により

総線量(線質及び照射時間・照射門数)が決定される。人体に照射前に同一条件で樹脂組成物に照射すると照射した部分が硬化する。この樹脂組成物は1照射用(3Gy)及び数照射(IMRT)用(25~35Gy)である。次にその硬化物をMRIで測定する。これは放射線照射により樹脂組成物が硬化すると、その部分の分子運動が拘束されるために、その緩和時間(T1及びT2)が未照射部とは異なるためである。このMRIデータと治療計画及び関心領域(照射部位)のデータを比較する事により、患部に正確に照射されるかどうか、照射前に確認する事が出来る。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0032】合成例1

(1分子中にエチレン性不飽和2重結合を1つ以上有するポリマー(B)の合成例) かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、共重合型エポキシ樹脂(日本油脂(株)製、ブレンマーCP-50M、エポキシ当量310、平均分子量6000)310部、アクリル酸72部、メチルハイドロキノン0.3部及びジエチレングリコールモノエーテルアセテート194部、トリフェニルホスフィン1.8部を仕込み、95℃で32時間反応させた後、無水こはく酸70部を仕込み、95℃で15時間反応させ、10%炭酸ナトリウム水溶液380g、水1500gを添加し、重量平均分子量20000、固形分18%のポリマーを得た。

【0033】合成例2

(1分子中にエチレン性不飽和2重結合を1つ以上有するポリマー(B)の合成例) テトラエチレングリコールモノメタクリレート75部、グリシジルメタクリレート25部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート100部、アゾビスイソブチロニトリル2部を加え窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、50%重合体溶液を得た。次いで、この50%重合体溶液300部、アクリル酸19部、メチルハイドロキノン0.16部、トリフェニルホスフィン0.9部とを混合溶解し、95℃で32時間反応させ、反応物溶液を得た。反応物の平均分子量は約8万であった。

【0034】実施例1~6

各材料を表1に示す配合割合で80℃で混合し、50mlガラスビンに充填し、窒素ガスで置換し、測定用サンプルを調製した。次いで、γ線を5Gy照射したサンプルと未照射サンプルのMRI測定を行い、T2強調画像における信号強度を得た。評価基準は、

信号強度比 = 照射前の信号強度 / 照射後の信号強度

として、

○：信号強度比が2以上

×：信号強度比が2以下

また、2 l 丸底フラスコに樹脂組成物を充填し、窒素置換し、測定用サンプルを調製した。それに脳定位用マスクをあて、 γ 線を5 Gy 照射し、MRI 測定をし、照射位置を特定した。次いで、常温で1ヶ月放置した後、再

度MRI 測定を行った。保存性の評価基準は、

○：放置後も、照射位置が初期と変わらない

×：放置後、照射位置が初期と変わる

【0035】

【表1】

| 実施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| 合成例1のポリマー溶液 | 33.3 | 33.3 | 55.5 | | | |
| 合成例2のポリマー溶液 | | | | 11.3 | 11.3 | 18.8 |
| CLV *) | 4.0 | 5.5 | 8.0 | 4.0 | 5.5 | 8.0 |
| 水 | 61.7 | 61.2 | 36.5 | 84.7 | 83.2 | 73.2 |
| 信号強度 (T2) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 保存性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

【0036】注)

*) CLV：ゼラチン（新田ゼラチン（株）製）

【0037】表1に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は放射線照射により、良好なMRI 画像を与え、また、保存性に優れる。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、ゲル形成が可能な化合

物（A）、1分子中にエチレン性不飽和2重結合を1つ以上有するポリマー（B）及び溶媒（C）を含有する放射線線量計用樹脂組成物及びその硬化物を用いると、放射線治療装置を用いて治療する場合の空間的線量分布、つまり、照射線量及びその照射位置を正確に測定するのに有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

タームコード (参考)

G 0 1 T 1/04
1/161

G 0 1 T 1/04
1/161

Z

(72) 発明者 佐々木 博俊

東京都中央区月島2丁目15番13号 シービー
ーシー株式会社内

(72) 発明者 塚本 順亮

東京都中央区月島2丁目15番13号 シービー
ーシー株式会社内

F ターム (参考) 2G088 BB07 BB19 EE01 FF02 FF04
FF17 FF19 JJ27 KK33
4J002 AB01W AB03W AB05W AD03W
AE05W AF03W BE02W BF02W
BG00W BG01W CB00W CD20X
CF00W CG00W CH00W CK02W
DF026 FD206 HA04 HA08
4J027 AA02 AE01 CA01 CA03 CA08
CA10 CC08 CD07